蒙绣菊素的结构

谢海辉　魏孝义　韦壁瑜

(中国科学院华南植物研究所，广州 510650)

The Structure of Spiaramongolin

XIE Hai–Hui　WEI Xiao–Yi　WEI Bi–Yu

(*South China Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences*, Guangzhou 510650)

Key words　*Spiraea*, *S. mongolica*, Spiramongolin

关键词　绣线菊属，蒙古绣线菊，蒙绣菊素

分类号　**Q946**

蒙古绣线菊（*Spiraea mongolica* Maxim.）系蔷薇科绣线菊属植物，分布于我国西北地区，是一种民间药。性温，味微甘，有生津止渴、治腹水的功效（青海省生物研究所等，1972)。化学成分未见报道。为探讨其人药的化学基础，我们研究了它的化学成分，从中分离出β—谷甾醇、白桦酯醇、白桦脂酸、白桦酯酸—3，5—二羟基肉桂酸酯、胡萝卜甙（谢海辉等，1994）及一个具有三元结构的新化合物—蒙绣菊素（V)。本文主要报道V的结构鉴定。

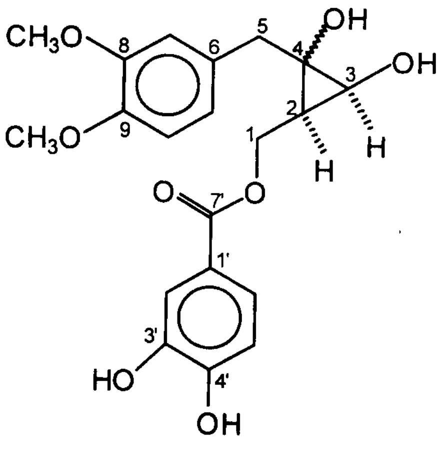
1997—08—14 收稿，1998—01—21 接受发表

表 1　化合物 V 的 ^{1}G NMR 和 ^{13}C NMR 数据

Table 1　^{1}H NMR and ^{13}C NMR data of compound V in pyridine—d_5(δ)

Carbon	^{1}H NMR	^{13}C NMR
1	3.71(1H,dd,J_1=10.5,J_2=8.5Hz) 4.19(1H, dd)	68.1 t
2	3.33(1H,m)	47.6 d
3	5.68(1H, d, J=9.5Hz)	71.3 d
4		77.6 s
5	3.96(1H, d, J=12.5Hz) 4.14(1H, d)	42.3 t
6		127.9 s
7	7.30(1H, d, J=2.0Hz)	111.0 d
8		147.0s[a)]
9		147.7 s[a)]
10	7.23(1H, d, J=8.0Hz)	116.2 d
11	7.13(1H, dd, J_1=2.0, J_2=8.0(Hz)	119.9 d
1′		135.4 s
2′	7.73(1H, d, J=2.0Hz)	116.3 d
3′		148.3 s[a)]
4′		148.6 s[a)]
5′	7.29(1H, d, J=8.0Hz)	116.2 d
6′	7.61(1H, dd, J_1=2.0, J_2=8.0Hz	125.13 d
7′		179.2 s
8—OCH3	3.88(3H, s)	55.9 q
9—OCH3	3.74(3H, s)	55.6 q

a) Chemical shifts may be interchangeable



V

化合物 V 从 EIMS 给出的分子离子峰 M^{+}390、^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 等光谱可推出其分子式 $C_{20}H_{22}O_8$。IR 给出 3460、3305cm^{-1}(OH)，1757、1246、1192cm^{-1}(酯基)，1604、1516、1454cm^{-1}(芳环) 的吸收峰；^{1}H NMR 谱给出 6 个芳环质子(δ 7.73～7.13)、2 个与不饱合碳相连的甲氧基质子(δ 3.88, 3.74)信号；^{13}C NMR 谱给出 20 个碳信号，其中一个酯基碳(δ179.2)，12 个芳香碳(δ148.6～111.0)，2 个甲氧基碳(δ55.9，55.6)；其 DEPT 谱表明这 20 个碳中有 2 个甲基，2 个亚甲基，8 个次甲基和 8 个季碳。在 ^{1}H—^{1}H COSY 和 ^{1}H—^{13}C NMR 谱中，δ7.61(1H，dd，H—6′) 质子与 δ7.73(1H，d，H—2′)、7.29(1H，d，H—5′) 2 个质子偶合(J=2.0，8.0Hz)，δ7.13(1H，dd，H—11) 质子与 δ7.30(1H，d，H—7)、7.23(1H，d，H—10) 2 个质子偶合(J=2.0，8.0Hz)，说明有 2 个 1、3、4 位取代的芳环；δ3.96(1H，d，H—5) 质子与 δ4.14(1H，d，H—5) 质子同碳，为一孤立的亚甲基；δ3.71(1H，dd，H—1)、4.19(1H，dd，H—1) 2 个同碳质子与 δ3.33(1H，m，H—2) 质子相互偶合，后者又与 δ5.68(1H，d，H—3) 质子偶合，据此可推断有一个 —CH—CH—CH_2—结构存在。从不饱和度看，2 个芳环和 1 个酯基只占去 10 个不饱和度中的 9 个，提示还有一个环状结构。根据 1、2、3、4 位碳的化学位移植，可推出苯甲酰氧基是接在 1 位碳上，2、3、4 位碳形成三元环。三元环上 H—2、3 的偶合常数 J=9.5Hz，说明该 2 个质子为 cis 构型(Zheng *et al*，1990)；碳 4 的构型从 NOE 差谱和 NOESY 还难以确定。2 个甲氧基和羟基的取代位置可由 EIMS 碎片峰及与相关化合物的光谱数据对照而确定。化合物 V 的乙酰化物，^{1}H NMR 谱出现 3

个乙酰基质子（δ2.28，2.16，1.82）吸收峰。根据上述分析，我们确定化合物V的结构为1—（3′，4′—二羟基）—苯甲酰氧基—5—（8，9—二甲氧基）—苯基—2，3，4—环—戊—3，4—二醇，是一新的天然产物。^{1}H NMR和^{13}C NMR数据见表1。

实验部分

植物材料采自甘肃省天祝县，由本所林有润研究员鉴定。

MD—S_2显微溶点仪，温度未校正；Beckerman DU—7紫外分光光度计；Perkin—Elmer 343旋光仪；Analect RFX—65红外光谱仪，KBr压片；Finnigan Incos 50色质联用仪；Brucker AM—400核磁共振仪，TMS为内标，Pyridine—d_5为溶剂。

蒙古绣线菊地上部干粉2.9 kg，用95%EtOH室温浸提3次，减压回收EtOH后依次用Petrol和EtOAc萃取，回收溶剂得EtOAc萃取物22.5g。进行硅胶柱层析，以$CHCl_3$—MeOH梯度洗脱，检查合并为7个部分。E部分用EtOAc热溶，冷却后析出淡黄色沉淀，沉淀用无水EtOH结晶得化合物V（100mg，0.0035%）。

蒙绣菊素（V, Spiramongolin） $C_{20}H_{22}O_8$，无色棱晶（EtOH），mp 194～196℃。$[\alpha]_D^{20}$+70.7°（MeOH，c 0.3）；UVλ_{max}^{MeOH}nm（lgε）：210（4.53），228（sh），282（4.00）；EIMS（70eV，m／z（%）：390[M^+]（12），372$[M-H_2O]^+$（2），354（0.6），253（1），153(17)，151（3），137（100）；IR$\nu_{max}^{KBr}$$cm^{-1}$：3460，3305，2970，1757，1604，1516，1454，1246，1192，1028，862. 其乙酰化物，EIMS m／z（%）：474$[M-42]^+$（2），432$[M-42-42]^+$（1），372（2），354（6），153（7），151（4），137（56），43（100）；^{1}H NMR（δ）：8.55（1H，d，H—2′），7.46～7.16（4H，m，H—5′，6′，7，10），7.00（1H，dd，H—11），4.50，3.66（各1H，dd，H—1），4.09，3.84（各1H，d，H—5），3.74，3.71（各3H，s，OCH_3—OCH_3—8，9），3.15（1H，m，H—2），2.28，2.16，1.82（各2H，s，OAc—3，3′，4′）。

致谢 承湖南省株洲市千金药业公司李建刚先生采集样品，本所林有润研究员鉴定。

参 考 文 献

青海省生物研究所，同仁县隆务诊疗所编，1972. 青藏高原药物图鉴（第一册）. 西宁：青海人民出版社，228

谢海辉，魏孝义，韦壁瑜，1994. 蒙古绣线菊化学成分的研究. 中草药，**25**（11）：569

Zheng G C, Hatano M, Ishitsuka M O *et al*, 1990. Novel seco—and seconorsesquiterpenes having a cyclopropane ring from the Okinawa actinia *Anthopleura pacifica* Uchida. *Tetrahedron Letters*, **31**(18): 2617